

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-66806

⑤ Int. Cl.⁴
H 01 G 9/04

識別記号

庁内整理番号
Z-7924-5E

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 電解コンデンサ用アルミニウム合金電極

⑮ 特 願 昭58-175828

⑯ 出 願 昭58(1983)9月22日

⑰ 発 明 者 望 月 隆 長野県南安曇郡豊科町4085番地 日本コンデンサ工業株式
会社長野工場内
⑱ 発 明 者 七 尾 進 横浜市南区大岡4-43-7-302
⑲ 発 明 者 増 田 正 孝 東京都目黒区上目黒3-39-1
⑳ 出 願 人 日本コンデンサ工業株 京都市中京区御池通烏丸東入一筋目仲保利町191番地の4
式会社 上原ビル3階

明 細 書

1. 発明の名称

電解コンデンサ用アルミニウム合金電極

2. 特許請求の範囲

チタン、ジルコニウム、ニオブ、ハフニウムの少なくとも1種の2~60原子%の金属と回遊できない不純物を含有したアルミニウムを溶解させて急冷し強制固溶体合金を形成したことを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム合金電極。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電解コンデンサに用いられるアルミニウム合金電極に関するものである。

電解コンデンサの電極材料は非常に薄い誘電体酸化皮膜が電気化学的に生成されるようないわゆるパルス金属が用いられている。現在のところアルミニウムとタンタルが電極材料として広く使用されている。

このうちアルミニウム電極の誘電体である Al_2O_3 の誘電率はおよそ7~10であり、他の弁作用金属の比誘電率よりも決して大きな値ではない。

たとえば Ta_2O_5 は比誘電率 $\epsilon = 25.2$ であり、

TiO_2 の比誘電率 $\epsilon = 66.1$ である。このためアルミニウム電極コンデンサに用いられるアルミニウム箔は静電容量増大のためにかなりの高倍率エッチングを行い表面積を増大させている。

このエッチング処理は箔厚を考慮し幾何学的に表面積が最大になる形状、即ち埋めエッチング形にすべく電気化学的あるいは化学的なエッチング方法の検討を行なっている。しかしながら、エッチング技術はかなり進歩し現時点において現在の表面拡大率の2倍、3倍とすることは単に表面を微細化させるのみでは不可能になってきている。また仮り微細化することに成功したとしても高い陽極酸化電圧になるとエッチング孔のいわゆる目詰り現象によってエッチング形状は十分生かせず静電容量の低下を招く。さらに電解コンデンサを作成した時も電解液との界面反応も低下し、箔抵抗の増大、 $\tan \delta$ の増大、インピーダンス特性の低下など様々な諸特性の低下につながる。

一方陽極酸化方法(化成方法)による静電容量

の増大も試みられている。これは純水ボイル処理によるベーマイト皮膜と電気化学的生成皮膜との複合皮膜、硝酸溶液による化成皮膜とリン酸溶液による化成皮膜との複合皮膜、化成前処理に特殊薄膜を作成させ、該薄膜と電気化学的皮膜との複合皮膜など種々を施行が行なわれている。しかしながら大幅な静電容量の増加方法は見出されていない。

このように現時点に使用されている99.99%あるいは99.9%の高純度アルミニウムを用いてエッチング処理および化成処理を改良するだけでは大幅な静電容量の増大にはかなりの困難に直面している。無理をして静電容量の増大を図っても、耐圧電位の増大、耐圧の低下が起こり良好ではない。

本発明はこのような背景をもとに無趣なく静電容量の増大をめざすために見出されたものである。

本発明の骨子はアルミニウム電解コンデンサの誘電体を Al_2O_3 、単体から $Al_2O_3 + TiO_2$ 、 $Al_2O_3 + ZrO_2$ 、 $Al_2O_3 + Nb_2O_5$ 、 $Al_2O_3 + HfO_2$

のように Al_2O_3 の比誘電率より大きな比誘電率を有する酸化物との複合皮膜を形成し、大幅に静電容量を増加せしめんとするものである。 Al_2O_3 の比誘電率は7~10であるのに対し、 TiO_2 は66.1、 ZrO_2 は31、 Nb_2O_5 は47.1、 HfO_2 は41.1であり、これらと Al_2O_3 との複合誘電率は混合比によって大きく変化することは容易に想定できる。最近の特許では特公昭58-15933号公報にみられるように、アルミニウムとタンタルをスパッタリング処理して基板上で合金化し陽極酸化を行い、誘電体皮膜の誘電率を増加させた例があるが、未だ充分満足し得るものは得られていない。

本発明は最近の強制固溶体合金作成の技術が大幅にレベルアップしてきたことを背景にして、アルミニウムとチタン、ジルコニウム、ニオブ、あるいはハフニウムといった高比誘電率を有する金属との合金を液体急冷法により強制固溶させ、均一分散したアルミニウム合金を作成し、これを電解とし陽極酸化処理を行い高い静電容量を得よう

とするものである。

この強制固溶体合金の作成にあたり、一番問題となるのは過冷却液体の凝固時における結晶核形成速度と結晶成長速度との関係であり、これについては充分考慮した。

アルミニウムとの合金に関する場合、急冷時間が長くなると、例えばアルミニウム-チタンの場合だと $AlTi_3$ 相が形成され、包晶温度以下になるとアルミニウムがデンドリチック(樹枝状)に凝固し花びら状に成長してしまふ。従って急冷速度は 10^3 ℃/秒以上にしなければならなかった。これについてはジルコニウム、ニオブ、およびハフニウムについても同様のことになった。

以下、本発明の具体的実施例について述べる。

99.999%のアルミニウム塊と99.9%の金属チタンを原子%でアルミニウム30%、チタン70%の母合金になるように真空中で電子ビーム溶解炉を用いて溶解させ作成した。これに純アルミニウムを添加して種々のチタン濃度のアルミニウム母合金を作成した。この時の溶解条件は各合

金の液相線温度より 150 ℃高い温度で40分保ってから金型に鋳造した。さらに各鋳塊は 650 ℃、10時間均質化加熱したあと少量を切り出し、小型高周波炉で再溶解し、単ロール法で 10^3 ℃/秒の速度で急冷させ、 1 mm幅、 $30\mu m$ 厚みのアルミニウム-チタン合金箔を作成した。これらの作成した試料についてX線回折および透過型電子顕微鏡を用いた観察では直径 $1\mu m$ 程度の微細粒組織となっており、またX線マイクロアナライザーによる測定においてもアルミニウム中のチタンは完全に均一分散されていた。

上記方法によって作成した試料を6%塩酸、0.02%硫酸溶液中で交流エッチング処理を施し約10倍の表面積とした。次いで充分洗浄したのち $pH = 6.5$ 、 70 ℃での比抵抗 $200\Omega cm$ のリン酸アンモニア溶液中で100Vまでの化成皮膜を形成した。

化成皮膜を施した試料は5%硝酸アンモニア液中でキャパシタンスブリッジを用い静電容量を測定し、また耐圧測定としては上記化成液中で 85 ℃、

0.02mA/cm²の定電流を流して電圧上昇曲線を取り、その屈曲点を耐圧とした。種々のアルミニウム-チタン強制固溶体合金の成分表と静電容量、耐圧およびC V積についての結果を第1表に示した。

第 1 表

試 料	組成(原子%)		特 性		
	Al	Ti	Cap. (μF/cm ²)	耐 圧 (V)	C V 積
本発明品 1	34.991	65	6.92	75.2	520.38
" 2	39.993	60	6.56	100.5	659.28
" 3	69.992	30	5.27	101.3	533.85
" 4	89.992	10	2.97	101.9	302.64
" 5	97.994	2	1.88	102.1	191.95
" 6	98.996	1	1.20	102.4	122.88
従 来 品	99.996	0	1.20	102.3	122.76

第1表に示したように本発明品はC V積(静電容量×耐圧)は大幅に増加する。チタンの含有量が増加すればそれに伴いC V積は上昇していくが、チタンの量が原子%で60%以上であるとアルミニウムのもつ耐電圧性が低下し始め、結果としてC V積は減少していく。またチタン量が1%であると無添加のものとほとんど変化は認められない。従ってチタンの含有量としては2~60%が良好であるといえる。

これと同様の実験をジルコニウム、ニオブ、ハフニウムについて行なったが、チタンと同様のC V積の上昇がみられた。またこの時の耐圧もアルミニウムが原子%で40%以下になると低下していた。

また1%程度の含有量になるとC V積の顕著な認められず2%以上になって認められた。従ってジルコニウム、ニオブ、ハフニウムについても含有量としては2~60%が良好であるといえる。またこれらの金属を目的に応じて2種以上併用したものについても同様にして合金を作成すること

ができた。

このように本発明のアルミニウム合金電極によってC V積は大幅に増加したが、製品化した場合においても静電容量が高い割に漏れおよびL、Cが良好で、高周波インピーダンスも優れていた。

インピーダンス特性が良好であった一因として本発明のアルミニウム合金電極箔が微細粒化され、合金組成が強制固溶していることがあげられる。

第2表は上述のアルミニウム合金電極箔を用いて定格80WV、1000μFの電解コンデンサを製作し、同定格の従来品とを105℃中に連続放置し、250、500、750、1000時間毎に漏れ電流を測定し比較した結果を示す。

第2表から明らかなように105℃、1000時間の無負荷試験においても従来品と比べ $\frac{1}{5}$ 程度の漏れ電流増しかが示さなかった。これは電極上に生成する誘電体皮膜も緻密均一であることに起因していることはいうまでもない。

第 2 表

(単位 μA)

	初期値	250hrs	500hrs	750hrs	1000hrs
本発明	28	29	31	35	42
従 来	25	65	122	200	230

以上のように本発明の電解コンデンサ用アルミニウム合金電極を用いると、コンデンサとしての特性は大幅に改善され、寿命短小が容易に実現でき、工業的かつ実用的価値大なるものである。

特許出願人

日本コンデンサ工業株式会社